

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-021689

(43)Date of publication of application : 21.01.2000

(51)Int.Cl.

H01G 9/035

H01G 9/028

H01G 9/00

(21)Application number : 10-190658

(71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD  
SAN DENSHI KOGYO KK

(22)Date of filing : 06.07.1998

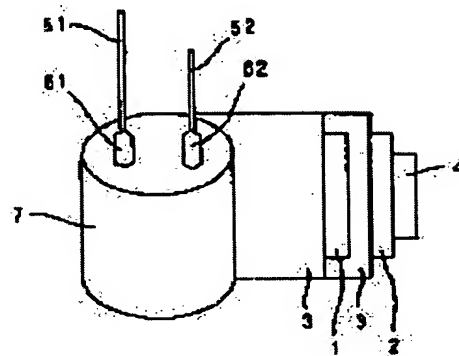
(72)Inventor : KAGUMA KENJI  
INI HITOSHI  
FUJIMURA HIDEO  
ASAKURA TOSHIYUKI

## (54) ELECTROLYTIC CAPACITOR AND PRODUCTION THEREOF

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To decrease equivalent series resistance by impregnating a capacitor element formed by winding an anodized foil and a counter cathode foil through a separator with a conductive polymer and an electrolyte.

SOLUTION: A foil 1 subjected to anodization and a counter cathode foil 2 are wound through a separator 3 to produce a capacitor element 7. The anodized foil 1 and the counter cathode foil 2 are fixed with lead wires 51, 52 through lead tabs 61, 62, respectively. The wound capacitor element 7 is impregnated with a monomer, e.g. pyrrole, thiophene, aniline or the derivatives thereof, which is converted into a conductive polymer by oxidizing polymerization. Subsequently, the capacitor element 7 is immersed into an aqueous solution of oxidizing agent, e.g. ammonium persulfate or sodium persulfate, and the monomer is converted into conductive polymer through oxidizing polymerization. Finally, the capacitor element 7 is washed with water, dried in a drying furnace and impregnated with electrolyte.



---

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]	06.07.1998
[Date of sending the examiner's decision of rejection]	
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]	
[Date of final disposal for application]	
[Patent number]	3500068
[Date of registration]	05.12.2003
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of extinction of right]	

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

## [Claim(s)]

[Claim 1] The electrolytic capacitor characterized by sinking a conductive polymer and the electrolytic solution into the capacitor element which comes to wind an anodization foil and an opposite cathode foil through a separator.

[Claim 2] The electrolytic capacitor according to claim 1 characterized by containing polypyrrole or the poly aniline in said conductive polymer, containing gamma-butyrolactone or ethylene glycol in the solvent of said electrolytic solution, and containing a phthalic-acid amidine salt, phthalic-acid tetramethylammonium, adipic-acid ammonium, or phthalic-acid triethylamine in the solute of said electrolytic solution.

[Claim 3] The electrolytic capacitor according to claim 1 characterized by closing opening of said case by rubber packing while said conductive polymer and electrolytic solution contained the capacitor element into which it sank to the cylinder-like-object-with-base-like metal case and pulled out the lead terminal of said capacitor element from opening of said case.

[Claim 4] The manufacture approach of the electrolytic capacitor characterized by sinking the electrolytic solution into this capacitor element after forming a conductive polymer layer in the capacitor element which comes to wind an anodization foil and an opposite cathode foil through a separator.

[Claim 5] Said conductive polymer layer is the manufacture approach of the electrolytic capacitor according to claim 4 characterized by being formed by immersing this capacitor element in the water solution of an oxidizer after sinking into said capacitor element the monomer which serves as a conductive polymer by the oxidation polymerization.

[Claim 6] Said conductive polymer layer is the manufacture approach of the electrolytic capacitor according to claim 4 characterized by being formed by immersing this capacitor element in the monomer which serves as a conductive polymer according to an oxidation polymerization after sinking in and drying the water solution of an oxidizing agent to said capacitor element and depositing said oxidizing agent.

[Claim 7] The manufacture approach of the electrolytic capacitor according to claim 5 or 6 characterized by using a phthalic-acid amidine salt, phthalic-acid tetramethylammonium, adipic-acid ammonium, or phthalic-acid triethylamine as a solute of said electrolytic solution, using gamma-butyrolactone or ethylene glycol as a solvent of said electrolytic solution, using ammonium persulfate or sodium persulfate as said oxidizer, using a pyrrole or an aniline as a monomer which serves as a conductive polymer according to said oxidation polymerization.

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to an electrolytic capacitor.

[0002]

[Description of the Prior Art] The capacitor used for it is also increasingly asked for the small thing of the equivalent series resistance (it abbreviates to ESR hereafter) in a RF field with small and large capacity with digitization of electronic equipment.

[0003] Although the plastic film capacitor, the stacked type ceramic condenser, etc. are conventionally used abundantly as a capacitor for high frequency fields, these are small capacity comparatively.

[0004] As small and a capacitor of mass and low ESR, there is a solid electrolytic capacitor which used electronic conductivity solid-states, such as a manganese dioxide and TCNQ complex salt, as cathode material. TCNQ means 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane here.

[0005] Moreover, the solid electrolytic capacitor using conductive polymers, such as polypyrrole, the poly thiophene, Pori Fran, and the poly aniline, as cathode material is also promising.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In the conventional process of the solid electrolytic capacitor using said conductive polymer as cathode material Although sequential formation of a chemical film, a conductive polymer layer, a graphite layer, and the silver paint layer is carried out and cathode lead wire is connected to the front face of the anode plate sintered compact which consists of valve action metals, such as aluminum and a tantalum, or an anode plate foil by electroconductive glue etc. there This process is quite complicated compared with the process of the usual electrolytic capacitor of sinking the electrolytic solution into the capacitor element which wound the anode plate foil in which the chemical film was formed, and the opposite cathode foil, through the separator. Moreover, by the cathode drawer method like \*\*\*\*, ESR becomes large compared with the case where an opposite cathode foil is used.

[0007] It is not easy to form a conductive polymer layer by the electrolytic polymerization method or the vapor-phase-polymerization method in the capacitor element of a winding mold on the other hand, although said conductive polymer is formed by the electrolytic polymerization method, a vapor-phase-polymerization method, an immersion polymerization method, etc. Although the process of rolling round with an opposite cathode foil is also considered after forming a chemical film and a conductive polymer layer on an anode plate foil, it is difficult to roll round without damaging a chemical film and a conductive polymer layer. After forming a conductive polymer layer on a separator, the process of rolling round with an anodization foil and an opposite cathode foil is also considered, but since a conductive polymer does not stick to an anodization foil in the top where a process is complicated, ESR does not become not much small.

[0008] Moreover, the conductive polymer formed by the vapor-phase-polymerization method or the immersion polymerization method has structure which the particle deposited, and detailed clearances are scattered between these particles. And in the solid electrolytic capacitor which made the conductive polymer of this structure cathode material, ESR does not become not much small.

[0009] Furthermore, in the solid electrolytic capacitor which made the conductive polymer cathode material, compared with the electrolytic capacitor using the electrolytic solution as cathode material, a restoration operation of the defective part of a chemical film is scarce, and the leakage current tends to become large.

[0010] In the electrolytic capacitor which used the capacitor element of a winding mold, ESR is small at small and large capacity, and, as for this invention, the leakage current also offers a small electrolytic capacitor.

[0011]

[Means for Solving the Problem] The electrolytic capacitor by this invention is characterized by sinking a conductive polymer and the electrolytic solution into the capacitor element which comes to wind an anodization foil and an opposite cathode foil through a separator. In addition, although expression of sinking in a conductive polymer may be not suitable to \*\*\*\* since a phrase called sinking in originally means that a liquid sinks in to a conductive polymer being a solid-state, in this invention, it is the comparatively large semantics of entering between the anodization foil in a capacitor element, and an opposite cathode foil, and a phrase called sinking in is used.

[0012] Moreover, after the manufacture approach of the electrolytic capacitor by this invention forms a conductive polymer layer in the capacitor element which comes to wind an anodization foil and an opposite cathode foil through a separator, it is characterized by sinking the electrolytic solution into this capacitor element.

[0013] While according to the configuration or process of above-mentioned this invention the electrolytic solution enters the clearance between the conductive polymer layers formed in the capacitor element, the conductivity as cathode material of an electrolytic capacitor improves and ESR becomes small, restoration of a chemical film defective part is promoted by operation of the electrolytic solution, and the leakage current also becomes small.

[0014]

[Embodiment of the Invention] In the electrolytic capacitor according to the operation gestalt of this invention, the capacitor element 7 of a winding mold as shown in drawing 1 is used. The capacitor element of a winding mold is formed by rolling round the anodization foil 1 which performed chemical conversion for the etching processing for split-face-izing, and dielectric coat formation, and the opposite cathode foil 2 through a separator 3 in the foil which consists of valve action metals, such as aluminum, a tantalum, niobium, and titanium. Lead wire 51 and 52 is attached in said anodization foil 1 and the opposite cathode foil 2 through the lead tabs 61 and 62, respectively. 4 winds and is a stop tape. And by immersing this capacitor element in the water solution of oxidizers, such as ammonium persulfate and sodium persulfate, a pyrrole, a thiophene, anilines, or those derivatives carry out the oxidation polymerization of said monomer to it, and let them be conductive polymers at it, after sinking into said winding type of capacitor element the monomer which becomes with a conductive polymer by the oxidation polymerization. .... Method of forming a conductive polymer layer [A]

Or by being immersed in the monomer which serves as a conductive polymer according to an oxidation polymerization, a pyrrole, a thiophene, anilines, or those derivatives carry out the oxidation polymerization of said monomer, and let them be conductive polymers, after sinking in and drying the water solution of oxidizing agents, such as ammonium persulfate and sodium persulfate, to said winding type of capacitor element and depositing an oxidizing agent. .... Method of forming a conductive polymer layer [B]

Either may be used for the method [A] of forming the above-mentioned conductive polymer layer, and [B], they may repeat it two or more times, and may be repeated two or more times combining both.

[0015] Next, the electrolytic solution is sunk in, after rinsing the capacitor element which formed the conductive polymer layer like \*\*\*\* and making it dry in a drying furnace. As this electrolytic solution, although the existing electrolytic solution for aluminium electrolytic capacitors can be used, the electrolytic solution which contains a phthalic-acid amidine salt, phthalic-acid tetramethylammonium, adipic-acid ammonium, phthalic-acid triethylamine, etc. as a solute is used including gamma-butyrolactone, ethylene glycol, etc. as a solvent, for example.

[0016] In addition, if carbonization etc. is beforehand processed to the separator made to intervene between an anodization foil and an opposite cathode foil in said capacitor element, this separator will form a low consistency and the impregnating ability of the monomer in the method [A] of forming said conductive polymer layer and [B] and/or an oxidizer and the impregnating ability of the electrolytic solution in said electrolytic-solution sinking-in process will improve.

[0017] As shown in drawing 2, while containing this component 7 in the cylinder-like-object-with-base-like case 8 made from aluminum and equipping that opening with the rubber packing 9 finally, after performing spinning and curling processing, a desired electrolytic capacitor is completed by performing aging processing at about 85 degrees C for about 1 hour, impressing rated voltage. Furthermore, it is equipped with the back plate 10 as shown in drawing 3 according to the technique indicated by JP,4-19695,B etc. in order to use this electrolytic capacitor as the chip mold suitable for the surface mount to a printed circuit board etc.

[0018] Here, following the operation gestalt of above-mentioned this invention using the aluminum winding mold capacitor element of appearance  $\phi 6.3 \text{ mm} \times H 7 \text{ mm}$  and rated  $6.3 \text{ V} - 47 \text{ micro F}$  The electrolytic capacitor of the examples 1-7 made as an experiment on conditions as shown in Table 1 and 2, Although the conductive polymer layer was formed, the electrolytic solution performed the elevated-temperature load test of 105 degree-Cx 1000 hours about the electrolytic capacitor of the examples 1 and 2 of a comparison which have not sunk in, and the electrolytic capacitor of the example 3 of a comparison which sank in the electrolytic solution without forming a conductive polymer layer. Electrostatic capacity before an elevated-temperature load test: The measurement result of C, electrostatic-capacity rate-of-change:  $\Delta C/C$  before and behind an elevated-temperature load test, tangent:  $\tan \delta$  of a loss angle, leakage current: LC 15 seconds after impressing rated voltage, and 100kHz equivalent-series-resistance: ESR is shown in Table 3.

[0019]

[Table 1]

[0020]

[Table 2]

[0021]

[Table 3] In the examples 1-7 according to this invention, compared with the examples 1 and 2 of a comparison which have not sunk in the electrolytic solution in any, the leakage current is remarkably small before and after the elevated-temperature load test, and ESR is remarkably small compared with the example 3 of a comparison which does not form the conductive polymer layer so that it may understand, if Tables 1-3 are contrasted.

[0022] By the way, the capacitor element which sank in a conductive polymer and the electrolytic solution is contained in a cylinder-like-object-with-base-like case, and as a means to close the opening, filling up this opening with an epoxy resin etc. is also considered instead of equipping with rubber packing like the above-mentioned.

[0023] However, since it is easy to produce variation in the drawer location of the lead wire in case opening, in case it equips with a back plate as shown in this electrolytic capacitor at said drawing 3 in epoxy resin obturation, it may become difficult to stick a back plate at the opening edge of a case, inserting lead wire in the through tube beforehand prepared in the back plate.

[0024] About the case of rubber obturation, and the case of epoxy resin obturation, the result of having compared the wearing propriety of a back plate is shown in Table 4.

[0025]

[Table 4] In epoxy resin obturation, in the sample of abbreviation 3/4, it was not able to equip with a back plate normally to the ability to have equipped with the back plate normally about sample total in rubber obturation so that it might understand, if Table 4 was seen.

[0026] Furthermore, in epoxy resin obturation, the problem that hardening [ of obturation resin ] becomes inadequate and the closure of the case opening is not certainly carried out by the effect of the electrolytic solution with which it sank in into the capacitor element may arise.

[0027] Other conditions show many properties before and after an elevated-temperature load test in

Table 5 using the aluminum winding mold capacitor element of appearance  $\phi 6.3 \text{ mm} \times H 7 \text{ mm}$  and rated 6.3V-56micro F about the case (example 8) where rubber obturation is carried out according to said example 2, and the case (example 4 of a comparison) where epoxy resin obturation is carried out. The test condition, the Measuring condition, etc. are the same as that of the case of the trial and measurement which were shown in said table 3.

[0028]

[Table 5] In the example 4 of a comparison of epoxy resin obturation, property degradation by the elevated-temperature load test is remarkable compared with the example 8 of rubber obturation so that it may understand, if Table 5 is seen. It is thought that obturation of a case depends this on it not being certain.

[0029]

[Effect of the Invention] According to this invention, a conductive polymer layer is formed in the interior of a winding mold capacitor element comparatively easily, by sinking in the electrolytic solution further, ESR and the leakage current become small, ESR is small at small and large capacity, and an electrolytic capacitor also with the small leakage current is offered.

[0030] Moreover, since the capacitor element used for this invention can divert the winding mold capacitor element for the existing aluminium electrolytic capacitors to some other purpose as it is, it can aim at the cost cut by communalization of components.

[0031] Moreover, since obturation by rubber packing is attained also about the obturation approach of the case which contained the capacitor element, it excels in productivity and a long lasting electrolytic capacitor is offered.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DESCRIPTION OF DRAWINGS**

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the decomposition perspective view of the capacitor element used for this invention example.

[Drawing 2] It is the sectional view of the electrolytic capacitor by this invention example.

[Drawing 3] It is the sectional view which attached the back plate in the electrolytic capacitor by this invention example.

[Description of Notations]

- 1 Anodization Foil
- 2 Opposite Cathode Foil
- 3 Separator
- 4 Wind and it is Stop Tape.
- 51 Anode Plate Lead Wire
- 52 Cathode Lead Wire
- 61 Anode Plate Lead Tab
- 62 Cathode Lead Tab
- 7 Capacitor Element
- 8 Sheathing Case
- 9 Rubber Packing
- 10 Back Plate

---

[Translation done.]

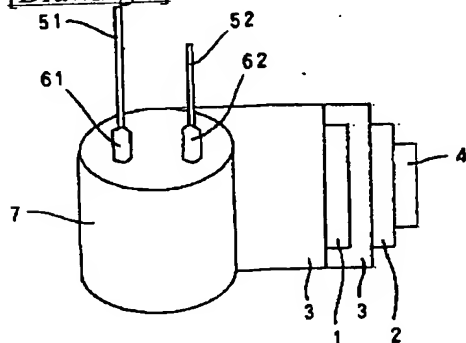
## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

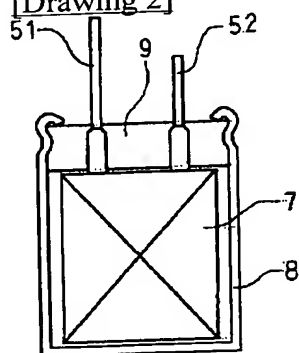
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DRAWINGS

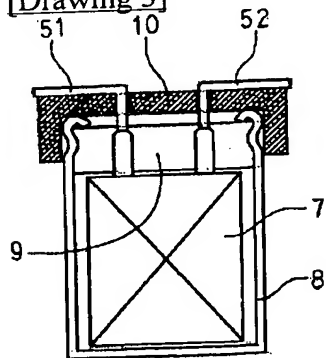
[Drawing 1]



[Drawing 2]



[Drawing 3]



---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-21689

(P2000-21689A)

(43) 公開日 平成12年1月21日 (2000.1.21)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
H 0 1 G	9/035	H 0 1 G	9/02
	9/028		3 1 1
	9/00		3 3 1 F
			3 3 1 H
		9/24	A

審査請求 有 請求項の数 7 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平10-190658

(22) 出願日 平成10年7月6日 (1998.7.6)

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(71) 出願人 595122132

サン電子工業株式会社

大阪府四條畷市岡山東1丁目1番18号

(72) 発明者 鹿熊 健二

大阪府四條畷市岡山東1丁目1番18号 サ

ン電子工業株式会社内

(74) 代理人 100076794

弁理士 安富 耕二 (外1名)

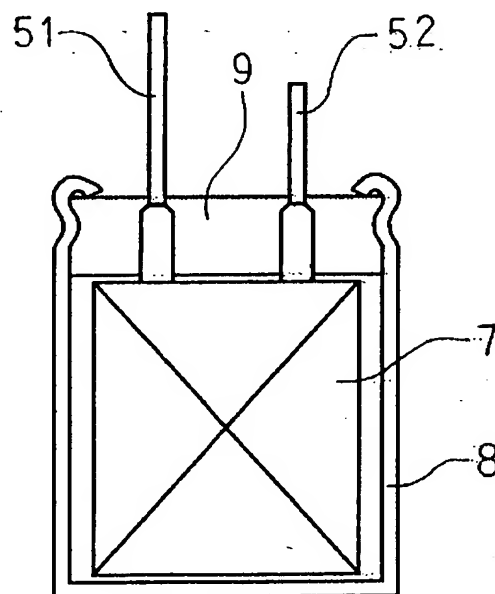
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電解コンデンサ及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 巻回型のコンデンサ素子を用いた電解コンデンサにおいて、小型、大容量で E S R が小さく、漏れ電流も小さい電解コンデンサを提供する。

【解決手段】 本発明による電解コンデンサは、陽極化成箔と対向陰極箔とをセパレータを介して巻回してなるコンデンサ素子に、導電性ポリマーと電解液とを含浸したことを特徴とするものである。又、本発明による電解コンデンサの製造方法は、陽極化成箔と対向陰極箔とをセパレータを介して巻回してなるコンデンサ素子内に導電性ポリマー層を形成した後、該コンデンサ素子に電解液を含浸することを特徴とするものである。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 陽極化成箔と対向陰極箔とをセパレータを介して巻回してなるコンデンサ素子に、導電性ポリマーと電解液とを含浸したことを特徴とする電解コンデンサ。

【請求項2】 前記導電性ポリマーには、ポリピロール又はポリアニリンが含まれ、前記電解液の溶媒には、 $\gamma$ ブチロラクトン又はエチレングリコールが含まれ、前記電解液の溶質には、フタル酸アミジン塩又はフタル酸テトラメチルアンモニウム又はアジピン酸アンモニウム又はフタル酸トリエチルアミンが含まれることを特徴とする請求項1記載の電解コンデンサ。

【請求項3】 前記導電性ポリマーと電解液とが含浸されたコンデンサ素子を有底筒状の金属製ケースに収納し、前記ケースの開口部から前記コンデンサ素子のリード端子を引き出すと共に前記ケースの開口部をゴムパッキングにて封止したことを特徴とする請求項1記載の電解コンデンサ。

【請求項4】 陽極化成箔と対向陰極箔とをセパレータを介して巻回してなるコンデンサ素子内に導電性ポリマー層を形成した後、該コンデンサ素子に電解液を含浸することを特徴とする電解コンデンサの製造方法。

【請求項5】 前記導電性ポリマー層は、酸化重合により導電性ポリマーとなるモノマーを前記コンデンサ素子に含浸した後、該コンデンサ素子を酸化剤の水溶液に浸漬することにより形成されることを特徴とする請求項4記載の電解コンデンサの製造方法。

【請求項6】 前記導電性ポリマー層は、酸化剤の水溶液を前記コンデンサ素子に含浸し、乾燥して前記酸化剤を析出させた後、該コンデンサ素子を酸化重合により導電性ポリマーとなるモノマーに浸漬することにより形成されることを特徴とする請求項4記載の電解コンデンサの製造方法。

【請求項7】 前記酸化重合により導電性ポリマーとなるモノマーとして、ピロール又はアニリンを用い、前記酸化剤として、過硫酸アンモニウム又は過硫酸ナトリウムを用い、前記電解液の溶媒として、 $\gamma$ ブチロラクトン又はエチレングリコールを用い、前記電解液の溶質として、フタル酸アミジン塩又はフタル酸テトラメチルアンモニウム又はアジピン酸アンモニウム又はフタル酸トリエチルアミンを用いることを特徴とする請求項5又は6記載の電解コンデンサの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は電解コンデンサに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 電子機器のデジタル化に伴い、それに使用されるコンデンサにも小型、大容量で高周波領域における等価直列抵抗（以下、ESRと略す）の小さいものが求められるようになってきている。

【0003】 従来、高周波領域用のコンデンサとしてはプラスチックフィルムコンデンサ、積層セラミックコンデンサ等が多用されているが、これらは比較的小容量である。

【0004】 小型、大容量で低ESRのコンデンサとしては、二酸化マンガン、TCNQ錯塩等の電子導性固体を陰極材として用いた固体電解コンデンサがある。ここでTCNQとは7,7,8,8-テトラシアノキノジメタンを意味する。

【0005】 又、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリフラン、ポリアニリン等の導電性ポリマーを陰極材として用いた固体電解コンデンサも有望である。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 前記導電性ポリマーを陰極材として用いた固体電解コンデンサの従来製法においては、アルミニウム、タンタル等の弁作用金属からなる陽極焼結体あるいは陽極箔の表面に、化成皮膜、導電性ポリマー層、グラファイト層、銀ペイント層が順次形成され、そこへ陰極リード線が導電性接着剤等により接続されるが、この製法は、化成皮膜を形成した陽極箔と対向陰極箔とをセパレータを介して巻回したコンデンサ素子に電解液を含浸するという通常の電解コンデンサの製法に比べて、かなり煩雑である。又、上述の如き陰極引き出し法では、対向陰極箔を用いる場合に比べてESRが大きくなる。

【0007】 一方、前記導電性ポリマーは電解重合法や気相重合法、浸漬重合法等により形成されるが、巻回型のコンデンサ素子内に電解重合法や気相重合法により導電性ポリマー層を形成するのは容易でない。陽極箔上に化成皮膜及び導電性ポリマー層を形成した後、対向陰極箔と共に巻き取るという製法も考えられるが、化成皮膜や導電性ポリマー層を損傷することなく巻き取るのは困難である。セパレータ上に導電性ポリマー層を形成した後、陽極化成箔及び対向陰極箔と共に巻き取るという製法も考えられるが、工程が煩雑である上に、陽極化成箔に導電性ポリマーが密着しないため、ESRがあまり小さくならない。

【0008】 又、気相重合法や浸漬重合法により形成される導電性ポリマーは、微粒子が堆積したような構造を有し、該微粒子間には微細な隙間が散在する。そして、斯かる構造の導電性ポリマーを陰極材とした固体電解コンデンサにおいては、ESRがあまり小さくならない。

【0009】 更に、導電性ポリマーを陰極材とした固体電解コンデンサにおいては、電解液を陰極材として用いた電解コンデンサに比べて、化成皮膜の欠陥部の修復作用が乏しく、漏れ電流が大きくなり易い。

【0010】本発明は、巻回型のコンデンサ素子を用いた電解コンデンサにおいて、小型、大容量でESRが小さく、漏れ電流も小さい電解コンデンサを提供するものである。

#### 【0011】

【課題を解決するための手段】本発明による電解コンデンサは、陽極化成箔と対向陰極箔とをセパレータを介して巻回してなるコンデンサ素子に、導電性ポリマーと電解液とを含浸したことを特徴とするものである。尚、導電性ポリマーは固体であるのに対して、含浸という語句は本来、液体がしみ込むことを意味するので、導電性ポリマーを含浸するという表現は字義にそぐわないかもしれないが、本発明においては、コンデンサ素子内の陽極化成箔と対向陰極箔との間に入り込むという比較的広い意味で、含浸という語句を用いる。

【0012】又、本発明による電解コンデンサの製造方法は、陽極化成箔と対向陰極箔とをセパレータを介して巻回してなるコンデンサ素子内に導電性ポリマー層を形成した後、該コンデンサ素子に電解液を含浸することを特徴とするものである。

【0013】上記本発明の構成又は製法によれば、コンデンサ素子内に形成された導電性ポリマー層の隙間に電解液が入り込み、電解コンデンサの陰極材としての導電性が向上してESRが小さくなると共に、電解液の作用により化成皮膜欠陥部の修復が促進され、漏れ電流も小さくなる。

#### 【0014】

【発明の実施の形態】本発明の実施形態に従った電解コンデンサにおいては、図1に示すような巻回型のコンデンサ素子7が用いられる。巻回型のコンデンサ素子は、アルミニウム、タンタル、ニオブ、チタン等の弁作用金属からなる箔に粗面化のためのエッチング処理及び誘電体皮膜形成のための化成処理を施した陽極化成箔1と、対向陰極箔2とをセパレータ3を介して巻き取ることで形成される。前記陽極化成箔1及び対向陰極箔2には、それぞれリードタブ61、62を介してリード線51、52が取り付けられている。4は巻き止めテープである。そして、前記巻回型のコンデンサ素子にピロール、チオフェン、アニリン又はそれらの誘導体等、酸化重合により導電性ポリマーとなるモノマーを含浸した後、該コンデンサ素子を過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム等の酸化剤の水溶液に浸漬することにより、前記モノマーを酸化重合させて導電性ポリマーとする。・・・導電性ポリマー層の形成法【A】

あるいは、前記巻回型のコンデンサ素子に過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム等の酸化剤の水溶液を含浸し、乾燥して酸化剤を析出させた後、ピロール、チオフェン、アニリン又はそれらの誘導体等、酸化重合により導電性ポリマーとなるモノマーに浸漬することにより、前記モノマーを酸化重合させて導電性ポリマーとする。

・・・導電性ポリマー層の形成法【B】

上記導電性ポリマー層の形成法【A】【B】は、いずれか一方を採用して複数回繰り返してもよいし、両者を組み合わせて複数回繰り返してもよい。

【0015】次に、上述の如く導電性ポリマー層を形成したコンデンサ素子を水洗し、乾燥炉内で乾燥させた後、電解液を含浸する。該電解液としては、既存のアルミニウム電解コンデンサ用電解液を用いることができるが、例えば、溶媒としてγブチロラクトン、エチレングリコール等を含み、溶質としてフタル酸アミジン塩、フタル酸テトラメチルアンモニウム、アジピン酸アンモニウム、フタル酸トリエチルアミン等を含む電解液が用いられる。

【0016】尚、前記コンデンサ素子において陽極化成箔と対向陰極箔との間に介在させるセパレータに、予め炭化等の処理を施しておけば、該セパレータが低密度化して、前記導電性ポリマー層の形成法【A】【B】におけるモノマー及び/又は酸化剤の含浸性や前記電解液含浸工程における電解液の含浸性が向上する。

【0017】最後に、図2に示すように、この素子7を有底筒状のアルミニウム製ケース8に収納し、その開口部にゴムパッキング9を装着すると共に絞り加工及びカーリング加工を施した後、定格電圧を印加しながら約85℃で約1時間エージング処理を行うことにより、所望の電解コンデンサが完成する。更に、該電解コンデンサをプリント基板等への表面実装に適したチップ型とするためには、特公平4-19695号公報等に開示された技術に従って図3に示すような座板10が装着される。

【0018】ここで、外形φ6.3mm×H7mm、定格6.3V-47μFのアルミニウム巻回型コンデンサ素子を用い、上記本発明の実施形態に従いながら、表1及び表2に示すような条件で試作した実施例1～7の電解コンデンサと、導電性ポリマー層は形成したが電解液は含浸していない比較例1、2の電解コンデンサと、導電性ポリマー層を形成しないで電解液を含浸した比較例3の電解コンデンサについて、105℃×1000時間の高温負荷試験を行った。高温負荷試験前の静電容量：C、高温負荷試験前後における静電容量変化率：ΔC/C、損失角の正接：tanδ、定格電圧を印加してから15秒後の漏れ電流：LC、100kHzでの等価直列抵抗：ESRの測定結果を表3に示す。

#### 【0019】

##### 【表1】

##### 【0020】

##### 【表2】

##### 【0021】

【表3】表1～3を対照すればわかるように、本発明に従った実施例1～7においては、高温負荷試験の前後いずれにおいても、電解液を含浸していない比較例1、2に比べて漏れ電流が著しく小さくなっており、導電性が

リマー層を形成していない比較例3に比べてESRが著しく小さくなっている。

【0022】ところで、導電性ポリマーと電解液とを含浸したコンデンサ素子を有底筒状のケースに収納し、その開口部を封止する手段としては、前述の如くゴムパッキングを装着する代わりに、該開口部にエポキシ樹脂等を充填することも考えられる。

【0023】しかしながら、エポキシ樹脂封口の場合には、ケース開口部におけるリード線の引き出し位置にバラツキが生じやすいため、該電解コンデンサに前記図3 10  
に示したような座板を装着する際、予め座板に設けられた貫通孔にリード線を挿通しつつ座板をケースの開口端に密着させるのが困難となる場合がある。

【0024】ゴム封口の場合とエポキシ樹脂封口の場合について、座板の装着可否を比べた結果を表4に示す。

【0025】

【表4】表4を見ればわかるように、ゴム封口の場合には試料全数について座板を正常に装着することができたのに対して、エポキシ樹脂封口の場合には約3/4の試料において座板を正常に装着することができなかった。 20

【0026】更にエポキシ樹脂封口の場合には、コンデンサ素子内に含浸された電解液の影響により、封口樹脂の硬化が不十分となってケース開口部が確実に封止されないという問題が生じることがある。

【0027】外形φ6.3mm×H7mm、定格6.3V-56μFのアルミニウム巻回型コンデンサ素子を用い、他の条件は前記実施例2に準じてゴム封口した場合（実施例8）と、エポキシ樹脂封口した場合（比較例4）について、高温負荷試験の前後における諸特性を表5に示す。試験条件、測定条件等は、前記表3に示した 30  
試験、測定の場合と同様である。

【0028】

【表5】表5を見ればわかるように、エポキシ樹脂封口の比較例4においては、ゴム封口の実施例8に比べて高温負荷試験による特性劣化が著しい。これは、ケースの

封口が確実でないことによるものと考えられる。

【0029】

【発明の効果】本発明によれば、巻回型コンデンサ素子の内部に比較的容易に導電性ポリマー層が形成され、更に電解液を含浸することによりESR及び漏れ電流が小さくなり、小型、大容量でESRが小さく、漏れ電流も小さい電解コンデンサが提供される。

【0030】又、本発明に用いられるコンデンサ素子は、既存のアルミニウム電解コンデンサ用の巻回型コンデンサ素子をそのまま転用することができるので、部品の共通化によるコストダウンが図れる。

【0031】又、コンデンサ素子を収納したケースの封口方法に関しても、ゴムパッキングによる封口が可能となるので、生産性に優れ、且つ長寿命の電解コンデンサが提供される。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明実施例に用いられるコンデンサ素子の分解斜視図である。

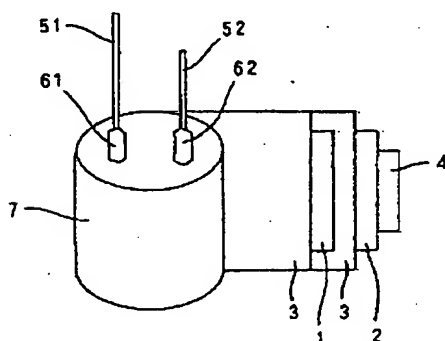
【図2】本発明実施例による電解コンデンサの断面図である。

【図3】本発明実施例による電解コンデンサに座板を取り付けた断面図である。

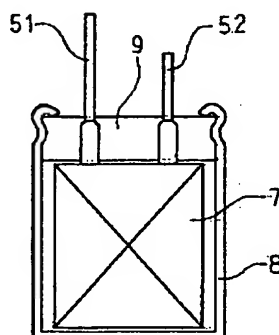
【符号の説明】

- 1 陽極化成箔
- 2 対向陰極箔
- 3 セパレータ
- 4 巻き止めテープ
- 51 陽極リード線
- 52 陰極リード線
- 61 陽極リードタブ
- 62 陰極リードタブ
- 7 コンデンサ素子
- 8 外装ケース
- 9 ゴムパッキング
- 10 座板

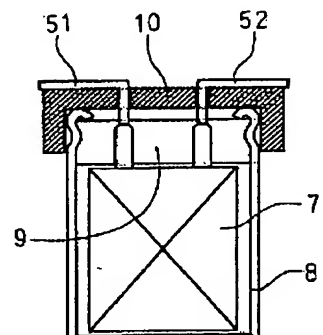
【図1】



【図2】



【図3】



## 【手続補正書】

【提出日】平成11年1月13日(1999. 1. 13)

【補正方法】変更

【補正内容】

## 【手続補正1】

【0019】

【補正対象書類名】明細書

【表1】

【補正対象項目名】0019

	ポリマー層 形成法	モノマー材	酸化剤	電解液
実施例1	[A]	ピロール	過硫酸アンモニウム	γブチロラクトン 80wt% フタル酸アミジン塩 20wt%
実施例2	[A]	ピロール	過硫酸ナトリウム	γブチロラクトン 80wt% フタル酸テトラメチルアンモニウム 20wt%
実施例3	[A]	ピロール	過硫酸アンモニウム	エチレングリコール 90wt% アジピン酸アンモニウム 10wt%
実施例4	[A]	アニリン	過硫酸アンモニウム	γブチロラクトン 80wt% フタル酸トリエチルアミン 20wt%
実施例5	[B]	ピロール	過硫酸アンモニウム	γブチロラクトン 80wt% フタル酸アミジン塩 20wt%

## 【手続補正2】

【補正内容】

【補正対象書類名】明細書

【0020】

【補正対象項目名】0020

【表2】

【補正方法】変更

	ポリマー層 形成法	モノマー材	酸化剤	電解液
実施例6	[B]	ピロール	過硫酸アンモニウム	エチレングリコール 90wt% アジピン酸アンモニウム 10wt%
実施例7	[B]	アニリン	過硫酸ナトリウム	γブチロラクトン 80wt% フタル酸テトラメチルアンモニウム 20wt%
比較例1	[A]	ピロール	過硫酸アンモニウム	—
比較例2	[B]	ピロール	過硫酸ナトリウム	—
比較例3	—	—	—	γブチロラクトン 80wt% フタル酸アミジン塩 20wt%

## 【手続補正3】

【補正内容】

【補正対象書類名】明細書

【0021】

【補正対象項目名】0021

【表3】

【補正方法】変更

	高温負荷試験 前				高温負荷試験 後			
	C ( $\mu F$ )	$\tan \delta$	LC ( $\mu A$ )	ESR ( $m\Omega$ )	$\Delta C/C$ (%)	$\tan \delta$	LC ( $\mu A$ )	ESR ( $m\Omega$ )
実施例 1	47.77	0.028	1.08	21	-2.55	0.030	0.95	22
実施例 2	47.36	0.027	0.95	22	-1.88	0.029	0.89	24
実施例 3	46.76	0.032	1.10	32	-2.50	0.036	1.02	35
実施例 4	46.88	0.031	1.11	35	-3.00	0.035	1.03	37
実施例 5	46.32	0.030	0.98	25	-2.67	0.032	0.87	27
実施例 6	46.33	0.035	0.78	38	-2.75	0.038	0.75	40
実施例 7	45.08	0.035	0.85	38	-3.04	0.039	0.84	41
比較例 1	43.36	0.023	8.32	45	-3.30	0.025	6.28	48
比較例 2	42.28	0.033	7.77	50	-4.25	0.036	6.35	55
比較例 3	47.23	0.055	1.15	315	-8.89	0.062	1.03	410

表1～3を対照すればわかるように、本発明に従った実施例1～7においては、高温負荷試験の前後いずれにおいても、電解液を含浸していない比較例1、2に比べて漏れ電流が著しく小さくなっており、導電性ポリマー層を形成していない比較例3に比べてESRが著しく小さくなっている。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0025

【補正方法】変更

【補正内容】

【0025】

【表4】

封口手段	全試料数 (個)	座板装着可 (個)
ゴムパッキング	100	100
エポキシ樹脂	100	23

表4を見ればわかるように、ゴム封口の場合には試料全数について座板を正常に装着することができたのに対して、エポキシ樹脂封口の場合には約3/4の試料において座板を正常に装着することができなかった。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0028

【補正方法】変更

【補正内容】

【0028】

【表5】

	高温負荷試験 前				高温負荷試験 後			
	C ( $\mu F$ )	$\tan \delta$	LC ( $\mu A$ )	ESR ( $m\Omega$ )	$\Delta C/C$ (%)	$\tan \delta$	LC ( $\mu A$ )	ESR ( $m\Omega$ )
実施例 8	56.66	0.033	1.30	22	-2.53	0.036	0.98	26
比較例 4	56.23	0.035	1.23	25	-10.26	0.088	1.26	58

表5を見ればわかるように、エポキシ樹脂封口の比較例4においては、ゴム封口の実施例8に比べて高温負荷試

験による特性劣化が著しい。これは、ケースの封口が確実でないことによるものと考えられる。

## フロントページの続き

(72)発明者 井二 仁

大阪府四条畷市岡山東1丁目1番18号 サ  
ン電子工業株式会社内

(72)発明者 藤村 秀士

大阪府四条畷市岡山東1丁目1番18号 サ  
ン電子工業株式会社内

(72)発明者 朝倉 利之

大阪府四条畷市岡山東1丁目1番18号 サ  
ン電子工業株式会社内